ÜBER DIE HYDRODIFFUSION.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

AM 9. AUGUST 1890

VON

OTTO WIEDEBURG

AUS PRETTIN A. D. ELBE.

OPPONENTEN:

HERR CHRISTIAN ROGGE, GARNISONHILFSPREDIGER.
HERR KARL SCHEEL, DRD. PHIL.
HERR KURT SCHÖNSTEDT, CAND. MED.

LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.
1890.

MEINEN GELIEBTEN ELTERN

IN KINDLICHER DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Die Frage nach dem Grundgesetz der Hydrodiffusion, der Verbreitung eines gelösten Stoffes in seinem Lösungsmittel, harrt noch immer ihrer endgültigen Beantwortung. Das von A. Fick im Jahre 1855 aufgestellte Grundgesetz, das eigentlich nur eine wesentliche Analogie zwischen den Erscheinungen der Diffusion und der Wärmeleitung konstatiert, ist bisher den Berechnungen der quantitativen Diffusionsversuche stets zu Grunde gelegt worden, hat sich aber — gerade wie auf dem Gebiet der Wärmeleitung das Fouriersche Grundgesetz — als mit den Versuchsergebnissen nicht in genügender Uebereinstimmung befindlich erwiesen. Hier wie dort muss man also, um eine bessere Übereinstimmung zu erzielen, zu einer Verallgemeinerung des Grundgesetzes seine Zuflucht nehmen. Die vorliegende Arbeit will den Weg zeigen, wie durch solch' allgemeinere Behandlung der Diffusionserscheinungen und zweckentsprechende Versuche das zu erreichen, woran uns auf diesem Gebiet am meisten gelegen sein muss: die Kenntnis der wahren Stoffkonstanten, welche die Diffusionsvorgänge quantitativ bestimmen.

Es sei dabei gleich hier darauf hingewiesen, dass die Grundlage der Entwickelungen eine rein formale Erweiterung des Fickschen Gesetzes bildet, der sich jedes auf theoretischem Wege abzuleitende Grundgesetz mehr oder weniger annähern wird, falls es nur eine später zu erwähnende Bedingung erfüllt.

Erster Teil.

Die mathematische Behandlung der Diffusionsvorgänge.

Die Berechnung der Versuche auf Grund des Fickschen Gesetzes[1].

Befindet sich in einem cylindrischen Gefäss eine Salzlösung[2], deren Konzentration u zu jeder Zeit t nur in Richtung der zur x-Axe genommenen Cylinder-Axe variiert, so dass $u = u(x, t)$, so ist nach Fick[3]) die im Zeitelement dt an der Stelle x aus einer Schicht höherer in eine solche niederer Konzentration durch den Querschnitt q übertretende Salzmenge dQ proportional dt, q und dem Konzentrationsgefälle du/dx, so dass das Grundgesetz durch die Formel dargestellt wird:

$$dQ = \pm kq \frac{\partial u}{\partial x} dt,$$

wo das positive oder negative Vorzeichen zu setzen, je nachdem die Richtung der wachsenden Konzentrationen zur positiven oder negativen x-Axe genommen.

Hierbei ist k eine mit dem Namen Diffusions-Koëfficient belegte Grösse, die nach Ficks Annahme nur von der chemischen Natur und der Temperatur des gelösten Stoffes abhängig sein soll: Diese ihrem absoluten Wert nach für die verschiedenen Stoffe zu bestimmen, ist seither das Bestreben einer Reihe von Experimentatoren gewesen. Für die verschiedenen Versuchsanordnungen berechnet sich die Konzentration u und weiterhin die in endlicher Zeit T an einer bestimmten Stelle — es soll

---

[1]) Eine gute Übersicht über die bisherige mathematische und experimentelle Behandlung der Diffusion gibt die Inaugural-Dissertation von Dojes, Diffusie tusschen Vloeistoffen, Leiden 1887.

[2]) „Salzlösung" ist allgemein als „Lösung irgend eines Stoffes" zu verstehen; „Konzentration" ist die in 1 ccm enthaltene Menge des gelösten Stoffes in Gramm.

[3]) Fick, Pogg. Ann. **94**, S. 59, 1855.

dies immer die Stelle $x = 0$ sein — übergetretene Salzmenge, das Diffusionsprodukt Q, auf Grund der aus obiger Annahme folgenden Differentialgleichung:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

mit Rücksicht auf die jeweiligen Anfangs- und Grenzbedingungen. Um später darauf Bezug nehmen zu können, mögen hier für die wichtigsten Fälle die betreffenden Formeln zusammengestellt werden.

I. Wird an zwei um h von einander entfernten Stellen des Cylinders (bei $x = 0$ und $x = h$ der positiv nach unten gerechneten x-Axe) die Konzentration der Lösung konstant erhalten $= c_0$ bezw. $c_h > c_0$, so findet ein stationärer Diffusionsstrom statt, derart, dass zu jeder Zeit die Konzentration

$$u = \frac{c_h - c_0}{h} x + c_0,$$

und also für jeden Querschnitt das Diffusionsprodukt

$$Q = k q \frac{c_h - c_0}{h} T.$$

II. Ist zur Zeit $t = 0$ ein Diffusionscylinder von der Höhe h mit Lösung von der Konzentration u_0 gefüllt, und wird an dem einen Ende die Konzentration konstant gehalten ($u_{x=0} = c$), während durch das andere Ende kein Salz ein- oder austreten kann $[(\partial u / \partial x)_{x=h} = 0]$, so ist die Konzentration als Funktion von x und t gegeben durch

$$u = c + 4 \frac{u_0 - c}{\pi} \cdot \sum_0^\infty{}^p \frac{1}{2p+1} \sin (2p+1) \frac{\pi}{2} \frac{x}{h} \cdot e^{-\left(\frac{2p+1}{2} \frac{\pi}{h}\right)^2 k t},$$

wonach das Diffusionsprodukt für das offene Ende des Cylinders sich ergibt als

$$Q = (u_0 - c) q h \left(1 - \cdot \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_0^\infty{}^p \frac{1}{(2p+1)^2} e^{-\left(\frac{2p+1}{2} \frac{\pi}{h}\right)^2 k T}\right);$$

ist der Cylinder unendlich lang, so lassen sich diese Grössen mit Hülfe der Funktion

$$U(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-\beta^2} d\beta$$

auch darstellen in der Form:

$$u = c + (u_0 - c)\left[1 - U\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right)\right]$$

und

$$Q = 2\,q\,(u_0 - c)\sqrt{\frac{k\,T}{\pi}}.$$

Bei dem Versuche ist nun entweder $c = 0$ und $u_0 = u_0$: das Salz diffundiert aus dem Cylinder in das stets reine Lösungsmittel, oder es ist $c = c$ und $u_0 = 0$: das Salz diffundiert aus einer Schicht konstanter Konzentration in den ursprünglich mit dem reinen Lösungsmittel gefüllten Cylinder. Die beiden Fälle mögen als IIa und IIb unterschieden werden.

III. Zur Zeit $t = 0$ sei ein Cylinder vom Querschnitt q und der Höhe $2h$ in der unteren Hälfte mit Lösung von der Konzentration u_0, in der oberen mit solcher von $v_0 < u_0$ gefüllt, ferner während des ganzen Versuchs an beiden Enden geschlossen, so ist, wenn die x-Axe von der Mitte nach oben positiv gerechnet wird:

$$u = \frac{u_0 + v_0}{2} - 2\,\frac{u_0 - v_0}{\pi} \cdot \sum_0^\infty \frac{1}{2p+1} \sin(2p+1)\,\frac{\pi}{2}\,\frac{x}{h}\,e^{-\left(\frac{2p+1}{2}\,\frac{\pi}{h}\right)^2 kt},$$

und also die aus der unteren in die obere Hälfte übertretende Salzmenge

$$Q = \frac{(u_0 - v_0)\,q\,h}{2}\left(1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_0^\infty \frac{1}{(2p+1)^2}\,e^{-\left(\frac{2p+1}{2}\,\frac{\pi}{h}\right)^2 kT}\right);$$

liegen die beiden geschlossenen Enden in unendlicher Entfernung von der im Endlichen befindlichen Mitte, so ist:

$$u = v_0 + \frac{u_0 - v_0}{2} \cdot U\left(\frac{x}{2\sqrt{k\,t}}\right),$$

und

$$Q = q\,(u_0 - v_0)\sqrt{\frac{k\,T}{\pi}};$$

meist ist $v_0 = 0$: über einer Säule Lösung befindet sich ursprünglich eine Säule des reinen Lösungsmittels: Fall IIIa.

Da man es in Wirklichkeit ja stets mit endlichen Cylindern zu thun hat, so müsste man in den Fällen II und III zur Berechnung von k aus Q eigentlich immer die nach Exponentialfunktionen fortschreitenden Reihen benutzen: Stefan[1]) hat aber

[1]) Stefan, Wien. Ber. 77, S. 371, 1878.

gezeigt, dass man, wenn es auf eine Ungenauigkeit von etwa 0,1 % in der Darstellung von Q nicht ankommt, dann stets entweder die für unendlich lange Cylinder gültigen Formeln: $Q = \text{const.}\sqrt{k\,T/\pi}$, oder die aus den Reihen durch Vernachlässigung der höheren Glieder sich ergebenden abgekürzten Formeln:

$$Q = \text{const.}\left(\frac{\pi^2}{8} - e^{-\frac{\pi^2\,k\,T}{4h^2}}\right)$$

benutzen kann, erstere, wenn $k\,T/h^2 < 0{,}22$, letztere, wenn $k\,T/h^2 > 0{,}22$.

Erweiterung des Grundgesetzes.

Die vorstehenden Formeln sind, wie schon erwähnt, nicht völlig geeignet, die Beobachtungsergebnisse darzustellen: insbesondere hat es sich gezeigt, dass die auf Grund dieser Formeln berechnete Grösse k nicht nur von der chemischen Natur und der Temperatur des gelösten Körpers, sondern auch von der Anfangskonzentration (u_0) abhängig ist. Wenn auch die Angaben der Beobachter über diese Abhängigkeit des k von u_0 bei einigen Stoffen sich noch widersprechen, so darf man doch soviel als feststehend ansehen, dass dem Fickschen Gesetz höchstens eine beschränkte Gültigkeit beigelegt werden kann.

Man hat dasselbe mehrfach[1]) dadurch zu stützen gesucht, dass man unter Anwendung „unendlich langer“ Säulen das Vorrücken einer Stelle bestimmter Konzentration beobachtete. Aus den unter II angeführten Formeln (Fall $c = c$, $u_0 = 0$) ergibt sich, dass bei Gültigkeit des Fickschen Gesetzes für dies Vorrücken um die Strecke x während der Zeit t vom Anfang an die Gleichung

$$\frac{x}{2\sqrt{k\,t}} = \text{const.}, \quad \text{also} \quad \frac{x}{\sqrt{t}} = \text{const.}$$

gelten müsste. Dieselbe ist denn in der That auch fast stets gut bestätigt gefunden worden. Man darf aber aus ihrem Bestehen nicht rückwärts auf die Gültigkeit des Fickschen Gesetzes

---

[1]) Detlefsen, Zeitschr. zur Förd. des physik. Unterr. **2**, S. 249, 1885; Coleman, Proc. Edinb. Roy. Soc. **14**, S. 374, 1887 und **15**, S. 249, 1888; Chabry, Journ. de Phys. (2) **7**, S. 114, 1888; Voigtländer, Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, S. 316, 1889.

schliessen: denn sie besagt nur, dass die Konzentration als Funktion von x und t diese Variabeln nur in der Verbindung $x/\sqrt{t}$ enthält, und das ist, wie sich bald zeigen wird, auch im Falle anderer Grundgesetze möglich.

Die allgemeinste Annahme, die man über den Elementarvorgang der Hydrodiffusion machen darf, ist die, dass die aus einer Schicht Lösung in die benachbarte geringerer Konzentration übertretende Salzmenge nur abhängig sei von den Konzentrationen dieser beiden, nicht auch von denen der entfernteren Schichten; es ist:

$$dQ = q \,.\, f(u,\, u + du) \,.\, dt;$$

die Entwickelung nach dem Taylorschen Satze liefert:

$$f(u, u + du) = f(u, u) + \left(\frac{\partial f(u, v)}{\partial v}\right)_{v=u} du + + +$$

oder, da natürlich $f(u, u) = 0$, so ist bei Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung zu setzen:

$$dQ = q \cdot \varphi\,(u) \cdot \frac{\partial u}{\partial x} \cdot dt;$$

ist nun diese theoretisch abzuleitende Funktion $\varphi(u)$ für $u = 0$ endlich, so lässt sie sich in eine nach ganzen positiven Potenzen von u fortschreitende Reihe entwickeln, von der in erster Annäherung schon die Glieder zweiter Ordnung nach u vernachlässigt werden können.

Es soll also im Folgenden der Versuch gemacht werden, die Beobachtungsergebnisse besser, als es bisher mit Hülfe des Fickschen Gesetzes möglich war, darzustellen unter Anwendung des Grundgesetzes:

$$dQ = \pm\, q K (1 + \varkappa u) \frac{\partial u}{\partial x} dt,$$

und dabei die Zahlenwerte der Konstanten K und $\varkappa$ für einige Stoffe zu ermitteln.

Herr Nernst[1]) hat neuerdings im Verfolg der van 't Hoff-Arrheniusschen Lösungstheorie das Grundgesetz der Hydrodiffusion abzuleiten gesucht. Danach sind die treibenden Kräfte gegeben teils durch den mit der Konzentration veränderlichen „osmotischen Druck", teils (bei Elektrolyten) durch elektro-

[1]) Nernst, Zeitschr. für physik. Chemie 2, S. 613, 1888.

statische Wirkungen der infolge der Dissociation der Moleküle auftretenden freien Elektrizität[1]), während als Mass der Reibung, welche die im Lösungsmittel wandernden Teilchen (die Ionen der zersetzten und die unzersetzten Moleküle) erfahren, die von Herrn Kohlrausch[2]) aus der elektrischen Leitungsfähigkeit und den Überführungszahlen berechneten, bezw. diesen analoge Kräfte angenommen werden. Nach Herrn Nernst ist im allgemeinsten Fall eines nur zum Bruchteil α (Aktivitäts-Koëffizient) dissociierten Elektrolytes die aus einer Schicht mit der Molekularkonzentration c (Anzahl der Grammmoleküle im Kubikcentimeter) in die benachbarte übertretende Salzmenge:

$$dQ = \pm q \cdot \left(\frac{1}{J_m} f'[c(1-\alpha)] \cdot \frac{\partial [c(1-\alpha)]}{\partial x} + \frac{1}{J_a} \frac{2u}{u+v} f'(c\alpha) \frac{\partial (c\alpha)}{\partial x} \right) m\, dt,$$

wenn m das Molekulargewicht, u und v die Beweglichkeit des Kation und Anion, wie sie Herr Kohlrausch eingeführt, J_a bezw. J_m die Kräfte, die auf das Anion bezw. das unzersetzte Molekül wirken müssen, damit dasselbe unter den gegebenen Verhältnissen mit der Geschwindigkeit 1 cm/sec. wandert, endlich $p = f(y)$ der den Gasgesetzen gehorchende osmotische Druck in seiner Abhängigkeit von der Konzentration, $f'(y)$ dessen Differentialquotient.

Auf Grund dieser Theorie wäre also die oben eingeführte Funktion $\varphi(u)$ gegeben durch:

$$\varphi(cm) = \frac{1}{J_m} f'[c(1-\alpha)] \frac{d[c(1-\alpha)]}{dc} + \frac{1}{J_a} \frac{2u}{u+v} f'(c\alpha) \frac{d(c\alpha)}{dc};$$

sämtliche hier auftretende Grössen α, u, v, J_a, J_m, f' sind als Funktionen der Konzentration c anzusehen, und man erkennt aus vorstehendem auch, dass die Natur der Funktion $\varphi(u)$ sehr wohl für die verschiedenen Stoffe derart verschieden sein kann, dass mit wachsendem u bald ein Wachsen, bald ein Abnehmen von $\varphi(u)$ statthatt. Die Ansicht von v. Wroblewski[3]), dass dies „mit den bisher bekannten Eigenschaften der Flüssigkeiten in keinen Zusammenhang zu bringen sei", dürfte angesichts der neueren Lösungstheorie nicht mehr haltbar sein. Danach wird

---

[1]) Vgl. Planck, Wied. Annalen **39**, S. 161, 1890.
[2]) Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, S. 145, 1879.
[3]) v. Wroblewski, Wied. Ann. **13**, S. 608, 1881.

man denn auch für die Konstante $\varkappa$ in der Entwickelung der Funktion $\varphi(u)$ je nach der Natur des Stoffes sowohl positive als negative Werte zu erwarten haben.

Was die Konstante K anlangt, so lässt sich diese nach obigem als Grenzwert der Funktion $\varphi(cm)$ für $c = 0$ leicht ermitteln: Nach Herrn Arrhenius ist bei unendlicher Verdünnung die Dissociation vollkommen, also $\alpha = 1$, ferner ist $f'(o) = RT$, wo R die absolute Gaskonstante, T die absolute Temperatur, mithin wird:

$$K = \frac{1}{J_a} \frac{2u}{u+v} RT;$$

drückt man noch J_a durch v aus, so erhält man z. B. für die Temperatur 18° C.:

$$K_{18} = \frac{u_{18} v_{18}}{u_{18} + v_{18}} \cdot 5{,}527 \quad \text{in } \mathrm{cm^2\,sec^{-1}}.$$

Die Berechnung der Versuche nach dem erweiterten Grundgesetz.

Aus dem oben aufgestellten Grundgesetz:

$$dQ = \pm q \,.\, K(1 + \varkappa u) \frac{\partial u}{\partial x} dt$$

ergibt sich zur Berechnung von u als Funktion von x und t die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[K(1 + \varkappa u) \frac{\partial u}{\partial x}\right].$$

Auf Grund dieser gilt es nun, für die verschiedenen Versuchsanordnungen die der Beobachtung zugänglichen Grössen zu berechnen.

I. Dies ist sehr leicht für den stationären Zustand, der bestimmt ist durch die Bedingung, dass zu allen Zeiten

$$\text{für } x = 0 \;\; u = c_0, \quad \text{für } x = h \;\; u = c_h \quad \text{sei};$$

aus der Differentialgleichung ergibt sich:

$$(1 + \varkappa u) \frac{\partial u}{\partial x} = a,$$

und diese Konstante a bestimmt sich weiterhin aus der Gleichung $u + (\varkappa/2)u^2 = ax + b$ und obigen Bedingungen derart, dass:

$$a = \frac{c_h - c_0}{h}\left(1 + \varkappa \frac{c_h + c_0}{2}\right);$$

Danach ergibt sich das Diffusionsprodukt:

$$Q = q \,.\, K \,.\left(1 + \varkappa \frac{c_h + c_0}{2}\right).\frac{c_h - c_0}{h} \,.\, T,$$

also in einer Form, die mit der oben aus der Fickschen Gleichung abgeleiteten dem Wesen nach übereinstimmt.

II. Geht man weiter dazu über, auch die Fälle in der Zeit variabler Diffusionsströme zu berechnen, so gilt es, die Differentialgleichung

$$\frac{\partial u}{\partial t} = K\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{K\varkappa}{2}\frac{\partial^2 (u^2)}{\partial x^2}$$

zu integrieren. Da eine strenge Durchführung dieser Aufgabe bisher wohl nicht möglich ist, so sieht man sich darauf angewiesen, ein Näherungsverfahren anzuwenden, und zwar ist dies auch nur für den Fall angängig, dass man es mit unendlich langen Cylindern zu thun hat. Der im folgenden eingeschlagene Weg ist zuerst wohl von Kirchhoff[1]) angegeben und zur Berechnung der Versuche über die Wärmeleitung fester Körper angewandt. Die Rechnung musste nur weitergeführt werden, um den Ausdruck für die vornehmlich beobachtete Grösse Q zu erhalten.

Der oben unter II besprochene Fall möge durch die Annahme $\varepsilon = 0$ vereinfacht werden: es ist dann also die Versuchsanordnung ausgedrückt in den Bedingungen, dass für

$$\begin{array}{llll} t = 0 & \text{und} & 0 < x < +\infty & u = u_0, \quad \text{für} \\ t = t & \text{und} & x = 0 & u = 0, \quad \text{für} \\ t = t & \text{und} & x = \infty & \dfrac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad \text{sei.} \end{array}$$

Wäre $\varkappa = 0$, so hätte man als Integral der Differentialgleichung, wie oben erwähnt, unter diesen Bedingungen:

$$\bar{u} = u_0\left[1 - U\left(\frac{x}{2\sqrt{K\,t}}\right)\right];$$

für diese im folgenden viel benutzte Funktion:

$$U(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_z^\infty e^{-\beta^2}\, d\beta$$

(man bezeichnet $1 - U(z)$ meist als die Krampsche Transscendente) gelten die Formeln:

[1]) Kirchhoff und Hansemann, Wied. Ann. 9, S. 1, 1880; vgl. S. 22.

$U(+z) + U(-z) = 2,\ U(+\infty) = 0,\ U(0) = 1,\ U(-\infty) = 2,$

$$\frac{dU}{dz} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2},\quad \frac{d^2U}{dz^2} = +\frac{4}{\sqrt{\pi}} z e^{-z^2},\quad \text{also}\quad \frac{d^2U}{dz^2} + 2z\frac{dU}{dz} = 0,$$

$$\int_0^z z\,U\,dz = \frac{z^2 U}{2} + \frac{1-U}{4} - \frac{z e^{-z^2}}{2\sqrt{\pi}},$$

$$\int_0^z z U^2 dz = \frac{z^2 U^2}{2} + \frac{1-U^2}{4} - \frac{U z e^{-z^2}}{\sqrt{\pi}} - \frac{1}{2\pi}(1 - e^{-2z^2});$$

um nun eine näherungsweise Integration obiger Differentialgleichung zu ermöglichen, setze man in dem Glied, das den Faktor $\varkappa$ enthält, für u den im Fall $\varkappa = 0$ sich ergebenden Wert $\bar{u} = u_0(1 - U)$; dann kann man die nunmehr lineare Gleichung integrieren durch eine Funktion u, die x und t gerade wie die Funktion $\bar{u}$ nur in der Verbindung $z = x/2\sqrt{Kt}$ enthält; da dann

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{1}{2}\frac{z}{t}\frac{du}{dz},\quad \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{Kt}}\frac{du}{dz},\quad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{4Kt}\frac{d^2u}{dx^2},$$

$$\frac{\partial^2 (\bar{u})^2}{\partial x^2} = \frac{1}{4Kt}\cdot\frac{d^2(\bar{u})^2}{dz^2},$$

so lässt sich die partielle Differentialgleichung umformen in die gewöhnliche:

$$\frac{d^2u}{dz^2} + 2z\frac{du}{dz} = -\frac{\varkappa u_0^2}{2}\frac{d^2(1-U)^2}{dz^2},$$

die nun zu integrieren ist durch den Ausdruck $u = A + BU$, wo die Funktionen A und B von z sich bestimmen aus den Gleichungen:

$$\frac{dB}{dz}\frac{dU}{dz} = -\frac{\varkappa u_0^2}{2}\frac{d^2(1-U)^2}{dz^2} \quad \text{und} \quad \frac{dA}{dz} = -U\frac{dB}{dz};$$

unter Berücksichtigung der oben verzeichneten Formeln für U erhält man:

$$B = \mathfrak{B} - \varkappa u_0^2 z^2 + \varkappa u_0^2 z^2 U + \varkappa u_0^2 \frac{1-U}{2} - \frac{\varkappa u_0^2 z e^{-z^2}}{\sqrt{\pi}} - \varkappa u_0^2 U,$$

$$A = \mathfrak{A} + \varkappa u_0^2 z^2 U + \varkappa u_0^2 \frac{1-U}{2} - \frac{\varkappa u_0^2 z e^{-z^2}}{\sqrt{\pi}} - \varkappa u_0^2 z^2 U^2 - \varkappa u_0^2 \frac{1-U^2}{2}$$

$$+ 2\varkappa u_0^2 \frac{U z e^{-z^2}}{\sqrt{\pi}} + \frac{\varkappa u_0^2}{\pi}(1 - e^{-2z^2}) + \frac{\varkappa u_0^2}{2} U^2,$$

und danach:

$$u = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}U - \frac{\varkappa u_0^2}{\sqrt{\pi}} z e^{-z^2} + \frac{\varkappa u_0^2}{\sqrt{\pi}} U z e^{-z^2} + \frac{\varkappa u_0^2}{\pi}(1 - e^{-2z^2}) - \frac{\varkappa u_0^2 U^2}{2};$$

die Integrationskonstanten $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ bestimmen sich durch die Versuchsbedingungen (in der Form, dass für $x = 0$ $u = 0$ und für $x = +\infty$ $u = u_0$ sein soll) derart, dass:

$$\mathfrak{A} = u_0 - \frac{\varkappa u_0^2}{\pi}, \quad \mathfrak{B} = \frac{\varkappa u_0^2}{2} + \frac{\varkappa u_0^2}{\pi} - u_0.$$

Um nun aus dem gewonnenen Integral das Diffusionsprodukt

$$Q = q K \int_0^T (1 + \varkappa u_{x-0}) \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x=0} dt$$

zu berechnen, hat man

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{Kt}} \frac{du}{dz}$$

zu bilden; man findet:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{u_0}{\sqrt{\pi K t}} \cdot \left(1 + \frac{\varkappa u_0}{2} - \frac{\varkappa u_0}{\pi}\right);$$

da überdies $u_{x=0} = 0$, so ergibt sich:

$$Q = 2 q u_0 \left[1 + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right) \varkappa u_0\right] \cdot \sqrt{\frac{KT}{\pi}}.$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem auf Grund des Fick-schen Gesetzes abgeleiteten, so zeigen dieselben vollkommene Übereinstimmung, wenn man setzt:

$$k = K \left[1 + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right) \varkappa u_0\right]^2.$$

III. Auf ganz demselben Wege lässt sich die erweiterte Differentialgleichung integrieren für den oben unter III besprochenen Fall, der dargestellt ist durch die Bedingungen, dass

$$\begin{aligned} &\text{für } t = 0 \text{ und } \quad 0 < x < +\infty \quad u = v_0, \\ &\text{für } t = 0 \text{ und } -\infty < x < 0 \quad u = u_0 > v_0, \\ &\text{für } t = t \text{ und } \quad x = \pm\infty \quad \frac{\partial u}{\partial x} = 0; \end{aligned}$$

hier ist $\bar{u} = v_0 + (u_0 - v_0/2)\, U$; man erhält als Integral:

$$u = \mathfrak{A} + \mathfrak{B} U + \frac{\varkappa v_0 (u_0 - v_0)}{2\sqrt{\pi}} x e^{-z^2} + \frac{\varkappa (u_0 - v_0)^2}{4\sqrt{\pi}} U x e^{-z^2}$$

$$+ \frac{\varkappa (u_0 - v_0)^2}{4\pi} (1 - e^{-2z^2}) - \frac{\varkappa (u_0 - v_0)^2}{8} (1 - U + U^2) - \frac{\varkappa v_0 (u_0 - v_0)}{4} (1 - U)$$

mit

$$\mathfrak{A} = v_0 + \frac{\varkappa (u_0 - v_0)^2}{4} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right) + \frac{\varkappa v_0 (u_0 - v_0)}{4},$$

$$\mathfrak{B} = \frac{u_0 - v_0}{2} + \frac{\varkappa (u_0 - v_0)^2}{8} - \frac{\varkappa v_0 (u_0 - v_0)}{4},$$

daraus dann:

$$Q = q\,(u_0 - v_0)\cdot\left[1 - \frac{\varkappa}{4}(u_0 + v_0)\right]\cdot\left[1 + \varkappa\frac{u_0 + v_0}{2} + \frac{\varkappa^2(u_0 - v_0)^2}{4}\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right)\right]\cdot\sqrt{\frac{KT}{\pi}};$$

auch hier zeigt sich Identität mit der Fickschen Darstellung, wenn man setzt:

$$k = K\left[1 + \frac{\varkappa(u_0 + v_0)}{4} - \frac{\varkappa^2 u_0 v_0}{2} - \frac{\varkappa^2(u_0 - v_0)^2}{4\pi} - \frac{\varkappa^3(u_0 + v_0)(u_0 - v_0)^2}{16}\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right)\right]^2$$

Die Bedeutung des „Diffusionskoëffizienten".

Überblickt man jetzt die Ergebnisse, zu denen die Integration der erweiterten Differentialgleichung geführt hat, so zeigt es sich, dass in allen Fällen die äussere Form der für das Diffusionsprodukt erhaltenen Ausdrücke sich völlig deckt mit der auf Grund der Fickschen Annahme abgeleiteten: nur darf man der hier auftretenden Grösse k nicht die Bedeutung einer Stoffkonstanten zuschreiben.

Der bei Versuchen mit „unendlich langen" Cylindern aus dem Diffusionsprodukt nach den bisher üblichen Formeln berechnete „Diffusionskoëffizient" ist eine Versuchskonstante, abhängig ausser von der Natur und der Temperatur des gelösten Stoffes auch von der Versuchsanordnung und den dabei verwendeten Grenz- bezw. Anfangskonzentrationen.

Seine jeweilige Bedeutung erhellt aus folgender Zusammenstellung:

I. Bei stationärer Diffusion zwischen den Grenzkonzentrationen c_h und c_0 ist:

$$k = K\left(1 + \varkappa\frac{c_h + c_0}{2}\right);$$

IIa. bei Diffusion aus einem Cylinder mit der Anfangskonzentration u_0 ins stets reine Lösungsmittel ist:

$$k = K\left[1 + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right)\varkappa u_0\right]^2;$$

III. bei Diffusion aus einem Cylinder mit der Anfangskonzentration u_0 in einen anderen mit der Anfangskonzentration v_0 ist:

$$k = K\cdot\left[1 + \frac{\varkappa(u_0 + v_0)}{4} - \frac{\varkappa^2 u_0 v_0}{2} - \frac{\varkappa^2(u_0 - v_0)^2}{4\pi} - \frac{\varkappa^3(u_0 - v_0)^2(u_0 + v_0)}{16}\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right)\right]^2;$$

IIIa. also in dem besonderen Fall, wo $v_0 = 0$, ist:

$$k = K\left[1 + \frac{\varkappa u_0}{4} - \frac{\varkappa^2 u_0^2}{4\pi} - \frac{\varkappa^3 u_0^3}{16}\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right)\right]^2.$$

Die hier durchgeführten Rechnungen gelten, wie bemerkt, für den Fall, dass man es mit „unendlich langen" Cylindern zu thun hat: Da eine entsprechende Integration der erweiterten Differentialgleichung für den realen Fall endlicher Cylinder wohl nicht durchführbar ist, so fragt es sich, ob man nicht schon aus dem Vorstehenden die Bedeutung des Diffusionskoëffizienten auch für diesen Fall ableiten kann.

Ich verdanke Herrn Professor Planck den Hinweis auf die Möglichkeit dieser Ableitung.

Bei Versuchen mit endlichen Cylindern pflegt man k aus den nach Exponentialfunktionen fortschreitenden Darstellungen von Q zu berechnen. Es lässt sich aber noch eine andere Darstellung dieser Grösse geben, gegründet auf die bei der Fickschen Annahme für den Diffusionsstrom gültigen Prinzipien der Superposition und Reflexion: Im Fall IIIa, z. B. bei einem endlichen Cylinder von der Höhe $2h$, ergiebt sich:

$$u = \frac{u_0}{2} \sum_{+\infty}^{-\infty p} (-1)^p \cdot U\left(\frac{x + p \cdot 2h}{2\sqrt{kt}}\right)$$

und daraus

$$Q = q u_0 \sqrt{\frac{kT}{\pi}} \cdot \left(1 + 2\sum_{1}^{\infty p} (-1)^p \cdot e^{-\frac{p^2 h^2}{kT}} - 2\sqrt{\pi} \sum_{1}^{\infty p} (-1)^p \cdot \frac{ph}{\sqrt{kT}} \cdot U\left(\frac{ph}{\sqrt{kT}}\right)\right).$$

In dieser Form erscheint der Ausdruck für Q von dem für unendliche Cylinder gültigen ($Q = q u_0 \sqrt{kT}/\sqrt{\pi}$) unterschieden nur durch einen Faktor, den man je nach den Versuchsumständen ($h/\sqrt{kT}$) mit mehr oder weniger Recht als Korrektionsfaktor ansehen darf. Eben hierdurch ist es wohl gerechtfertigt, wenn man annimmt, dass auch auf Grund der erweiterten Differentialgleichung für den vorliegenden Fall Q sich in entsprechender Form darstellen lässt, nur dass die hier vorkommende Grösse k wieder eine kompliziertere (im Hauptfaktor und den Korrektionsgliedern vielleicht etwas verschiedene) Bedeutung hat, die sich dann für den Grenzfall der unendlich langen Cylinder, wie dies oben gezeigt, ermitteln lässt.

Mit anderen Worten: Man wird dem für den Fall endlicher Cylinder berechneten Diffusionskoëffizienten dieselbe Bedeutung

zuschreiben können, die für unendlich lange Cylinder im einzelnen abgeleitet worden ist. Den Zahlenwert von k kann man natürlich statt aus vorstehender Darstellung von Q auch aus den eingangs besprochenen (abgekürzten) Formeln berechnen.

Aus dem bisher Entwickelten ergiebt sich als Richtschnur für die experimentelle Behandlung der Diffusionserscheinungen: Um die Stoffkonstanten K und $\varkappa$ abzuleiten, hat man gleiche Diffusionsversuche mit verschiedenen, in absolutem Mass bekannten, Anfangskonzentrationen (u_0) auszuführen. Man erhält dann den Diffusionskoëffizienten k in seiner Abhängigkeit von u_0, und indem man auf diese die oben abgeleiteten Formeln anwendet, etwa nach der Methode der kleinsten Quadrate die gesuchten Grössen K und $\varkappa$.

Zweiter Teil.

Experimentelle Untersuchungen.

Die Versuchsanordnung.

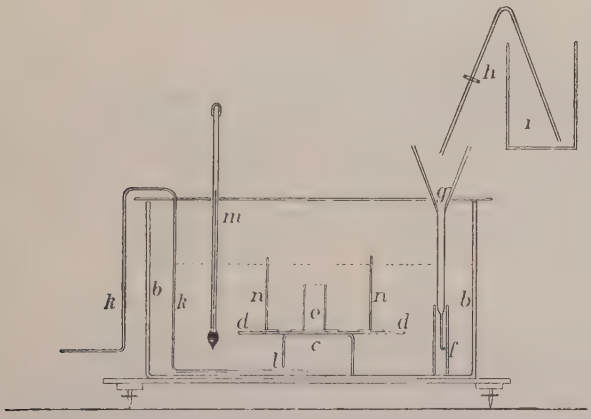
Nach den vorstehenden Gesichtspunkten habe ich im physikalischen Institut der Universität auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Kundt im Lauf des vorigen Jahres Versuche über die Hydrodiffusion ausgeführt.

Um den Diffusionsvorgang gegen die Störungen zu schützen, die Strömungen infolge von Erschütterungen oder Temperaturverschiedenheiten mit sich bringen, wurden die Versuche in einem Kellerraum angestellt, vor dessen Fenster noch eine Heuschicht die Witterungseinflüsse möglichst abschwächen sollte. Es liess sich bei Vermeidung unnötiger Erwärmungen erreichen, dass die Temperatur der Flüssigkeiten selbst durch drei bis vier Tage sich um weniger als 1^0 C. veränderte. Bei der starken Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur ist Konstanz der letzteren sehr wünschenswert.

Die Versuchsanordnung selbst war genau die von S. von Wroblewski[1]) angegebene, die den Fall verwirklichen soll, dass aus einem anfänglich mit Lösung bekannter Konzentration gefüllten Cylinder der gelöste Stoff durch das obere offene Ende in stets reines Lösungsmittel diffundiert.

[1]) v. Wroblewski, Wied. Ann. 13, S. 606, 1881.

Auf einem fest aufgestellten Tisch stand, getragen durch einen mit drei Stellschrauben versehenen Untersatz *a*, eine Glaswanne *b* von etwa 32 cm Länge und 15 cm Breite und Höhe, auf ihrem Boden in der Mitte festgekittet ein umgestülpter kleiner Glasnapf *c*, auf den wiederum eine längliche gut ebene Glasplatte *d* aufgekittet war, die direkt den Diffusionscylinder *e* trug. Die Zuleitung des Wassers geschah ganz wie bei Wroblewski durch einen in eine feine Spitze ausgezogenen und mit dieser in eine kleine Röhre *f* tauchenden Trichter *g*. Dieser wurde seinerseits vermittelst eines mit Quetschhahn verschliessbaren Hebers *h* aus einem höher stehenden Becherglas *i* gefüllt. Die Ableitung des



Wassers aus der Wanne erfolgte durch einen zweiten, feinen Heber *k*, der durch eine eingefeilte Rille *l* bis in den Glasnapf *c* geführt war. Seitlich vom Diffusionscylinder tauchte ein in Zehntel Grad geteiltes Thermometer *m* in die Flüssigkeit. Zum besseren Schutz gegen Strömungen waren noch zu beiden Seiten des Cylinders mit der Wannenschmalseite parallel, aber kürzer als diese, zwei Glasplatten *nn* aufgestellt.

Die Einleitung und Beendigung der Diffusion geschah nun folgendermassen: Der obere Rand des Cylinders wurde vermittelst einer aufgesetzten Dosenlibelle durch die Stellschrauben des Untersatzes in horizontale Lage gebracht, dann die Wanne bis dicht unter jenen Rand mit destilliertem Wasser gefüllt und das Ganze zum Temperaturausgleich einige Stunden sich selbst überlassen. Danach wurde der Cylinder mit der zu unter-

suchenden Lösung von bekannter Konzentration u_0 bis zur Bildung eines kleinen Meniskus gefüllt, und nunmehr geschah die weitere Zuleitung des Wassers in die Wanne nur noch durch den feinen Trichter, das Niveau stieg sehr langsam, und unter Wegspülung des Meniskus schloss sich endlich das Wasser über dem Cylinder, so dass dessen obere Öffnung eine scharfe Trennungsfläche zwischen der Lösung und dem äusseren Wasser bildete, durch die nun die Diffusion begann. Die Zuleitung wurde bald unterbrochen, sowie das Niveau etwa 1 bis 2 cm über dem Cylinder sich befand. Während der Diffusionsdauer (2 bis 4 Tage) wurde in bestimmten Zwischenräumen die Temperatur abgelesen, um das Mittel aus diesen Ablesungen als Versuchstemperatur zu nehmen. Um die Diffusion zu beendigen, brauchte man nur den feinen Heber k in Thätigkeit zu setzen, so dass das Niveau, wiederum äusserst langsam, sank. Da die Ableitung unter dem Glasnapf her erfolgte, so waren Störungen durch dieselbe so gut wie ausgeschlossen. Nachdem die Öffnung des Cylinders freigelegt war, wurde in demselben durch Umrühren eine gleichmässige Konzentration u_1 erzeugt, und es handelte sich nun nur noch darum, diese ebenso wie u_0 zu messen.

Der beschriebene Apparat war in 2 Exemplaren hergestellt, um gleichzeitig unter denselben Verhältnissen, doch getrennt von einander, 2 Lösungen der Diffusion unterwerfen zu können. Die Cylinder waren beiderseitig sorgfältigst senkrecht zur Axe abgeschliffen, und dann auf kleine Glasplatten aufgekittet. Ihr Durchmesser war etwa 2,5 cm, die Glasdicke 0,8 mm, ihre Höhe wurde an 4 Stellen des Mantels mit der Teilmaschine gemessen, sie war für je 2 Cylinder nahe gleich gewählt.

Man wird im allgemeinen gut thun, möglichst niedrige Cylinder zu benutzen, da dann in kürzerer Zeit eine grosse verhältnismässige Konzentrations-Änderung im ganzen Cylinder eintritt.

Aus der zur Berechnung des Diffusionskoëffizienten k dienenden Formel ersieht man die vorteilhaftesten Verhältnisse: Die eingangs unter II besprochenen Gleichungen geben die in der Zeit T aus dem Cylinder ausgetretene Salzmenge:

$$Q = u_0 q h \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_0^\infty \frac{1}{(2p+1)^2} e^{-\left(\frac{2p+1}{2h}\pi\right)^2 k T} \right),$$

wofür, da stets $kT/h^2 > 0{,}22$ war, mit genügender Genauigkeit auch geschrieben werden kann:

$$Q = (u_0 - u_1)\, q\, h = u_0\, q\, h \left(1 - \frac{8}{\pi^2}\, e^{-\frac{\pi^2 k T}{4 h^2}}\right),$$

so dass also

$$\frac{u_1}{u_0} = \frac{8}{\pi^2}\, e^{-\frac{\pi^2 k T}{4 h^2}}$$

und mithin

$$k = \frac{4 h^2}{\pi^2 T} \cdot {}^{e}\log\left(\frac{8}{\pi^2}\frac{u_0}{u_1}\right)$$

oder also

$${}^{10}\log k = H - {}^{10}\log T + {}^{10}\log\left(E + {}^{10}\log\frac{C_0}{C_1}\right),$$

wo $H = {}^{10}\log(4 h^2 / \pi^2\, {}^{10}\log e)$ eine mit der Cylinderhöhe gegebene Konstante, und $E = {}^{10}\log 8 / \pi^2 = 0{,}9087902 - 1$, endlich C_0 und C_1 Grössen, die proportional sind u_0 und u_1, also Anfangs- und mittlere Endkonzentration im selben beliebigen Mass gemessen.

Die prozentualische Genauigkeit im Wert von k ist danach grösser als die im Wert von C_0/C_1, wenn $C_0/C_1 > e.\pi^2/8$, d. h. grösser als 3,35: bei meinen Versuchen wurde h und T stets so gewählt, dass im Mittel $C_0/C_1 = 3$.

Man hat der angewendeten Versuchsanordnung wohl den Vorwurf gemacht, dass durch sie die Bedingung, dass an der Öffnung des Cylinders stets $u = 0$ sei, nicht genügend erfüllt werde: Gesetzt, es sei wirklich die Flüssigkeit über dem Cylinder nicht immer so gut wie frei von Salz, so wird man, um sich ein Urteil über den Einfluss dieses Umstandes auf den Wert von k zu bilden, in erster Annäherung annehmen dürfen, dass bei $x = 0$ eine konstante, gegen u_0 kleine, Konzentration c herrsche; es ergiebt sich dann allgemeiner aus den Gleichungen unter II

$$k = \frac{4 h^2}{\pi^2 T} {}^{e}\log \frac{8}{\pi^2}\frac{u_0 - c}{u_1 - c};$$

man ersieht daraus, dass es nur auf das Verhältnis von c zu u_0 bezw. u_1 ankommt, und wenn für die verschiedenen zusammengehörigen Versuche u_0/u_1 nahe gleiche Werte hat — was bei meinen Untersuchungen ziemlich gut erfüllt war —, so unterliegen auch die zu den verschiedenen u_0 gehörigen Werte von k infolge der Vernachlässigung von c nahezu demselben Fehler, der im ungünstigsten Falle meiner Versuche auf $^1/_2\,{}^0/_0$ geschätzt

werden konnte. Der absolute Wert von k ist ja aber auch aus mannigfachen anderen Gründen nicht so genau.

Die der Diffusion unterworfenen Lösungen wurden aus dem festen Salz mit bekanntem Prozentgehalt p hergestellt, aus den Gerlachschen Tabellen das zugehörige spezifische Gewicht s entnommen, und danach die Konzentration $ps/100 = u_0$ berechnet. Übrigens wurde grosse Sorgfalt darauf verwendet, die Lösungen durch Schutz vor Verdunstung wirklich mit der Konzentration zur Messung zu bringen, die dieselben im Augenblick des Beginns und Schlusses der Diffusion hatten. Die Dauer T der letzteren liess sich bis auf 2—3 Minuten vielleicht genau bestimmen.

Die Messung der Konzentration auf photometrischem Wege.

Nach obigem braucht die Messung der Anfangs- und Endkonzentration der Lösungen nur eine relative zu sein, man kann also als Mass der Konzentration eine derselben proportionale, aus irgend einer Eigenschaft der Lösung abzuleitende Grösse benutzen. Nach dem Vorgange von v. Wroblewski habe ich dazu die Absorption des Lichtes in farbigen Lösungen verwandt. Auf diese also beschränken sich meine Untersuchungen, und zwar habe ich auch noch von der Benutzung der organischen Farbstoffe abgesehen, da für diese die quantitativen Verhältnisse der Absorption noch eingehender Untersuchung bedürfen.

Bezeichnet man den Bruchteil des von einer Schicht farbiger Lösung von der Dicke d durchgelassenen Lichtes mit s, so ist bekanntlich $s = e^{-2\varkappa d}$, wo $\varkappa$ eine von der Wellenlänge (λ) des betreffenden Lichtes, sowie von der Natur, Konzentration (u) und Temperatur (ϑ) der Lösung abhängige Grösse, der Absorptionskoëffizient. Die Verwendung dieser Grösse $\varkappa$ als Konzentrationsmass beruht nun auf dem von Beer[1]) aufgestellten Gesetze, dass dieselbe der Konzentration u proportional sei: $\varkappa = \alpha_{\lambda,\vartheta} . u$; will man also das Verhältnis der Konzentrationen zweier Lösungen desselben Stoffes bestimmen, so hat man nur für jede unter sonst gleichen Verhältnissen, d. h. bei gleicher Wellenlänge und Temperatur, die Grösse $\varkappa$ zu messen; da bei meinen Beobachtungen die Dicke d der durchstrahlten Schicht stets dieselbe war, so

[1]) Beer, Pogg. Ann. 86, S. 78, 1852.

konnte ich als Mass der Konzentration auch die einfacher zu berechnende Grösse $\varkappa . d \, {}^{10}\log c = C$ verwenden. Die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes ausser Zweifel zu setzen, ist bei der Schwierigkeit der photometrischen Messungen nicht leicht: ich werde später eine im Verlauf meiner Untersuchungen angestellte Prüfung desselben mitteilen.

Die Messungen von C_0 und C_1 haben strenggenommen bei derselben Temperatur und zwar der betreffenden Versuchstemperatur zu geschehen: es genügt aber, wenn man dieselben bei wenig von einander und der Temperatur des Versuchs verschiedenen Temperaturen vornimmt, und ich habe, um dann ein Mittel zur Korrektion zu haben, auch den Einfluss der Temperatur auf die Grösse C nach seinem ungefähren Werte zu bestimmen gesucht (s. S. 28).

Die zusammengehörigen Absorptionsmessungen müssen ferner für Licht gleicher Wellenlänge angestellt werden: es erwies sich als unbedingt erforderlich infolge der starken Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge, zwischen der Messung von C_0 und C_1 das Fernrohr des Photometers auf dieselbe Spektralstelle eingestellt zu belassen. Wollte man nun gleichzeitig 2 Diffusionsversuche mit verschiedenen Anfangskonzentrationen anstellen, so durften diese nur etwa im Verhältnis von 1 zu 3 stehen, da sonst die Messung der 4 zusammengehörigen Konzentrationen durch die Absorption derselben Wellenlänge nicht mehr ohne grossen Schaden für die Genauigkeit bei der stärksten oder schwächsten durchzuführen war.

Die Lösungen wurden behufs photometrischer Untersuchung in ein kleines parallelepipedisches, aus Glasplatten mit Messingfassung zusammengesetztes, Absorptionsgefäss (von etwa 3,8 cm Höhe, 1,6 cm Breite und 1,04 cm Dicke im Lichten) gebracht, dessen untere Hälfte zum grössten Teil von einem sog. Schulzschen Glasklotz von der Dicke d ausgefüllt wurde. Das Verhältnis des durch die obere und untere Hälfte durchtretenden Lichtes lieferte dann bei Berücksichtigung der Reflexion am Schulzschen Klotz die Grösse $C = \varkappa d \, {}^{10}\log e$. Natürlich wurde nach Möglichkeit dafür gesorgt, dass die Strahlen das Gefäss stets in derselben Richtung durchsetzten. Ein durch den dicht schliessenden Deckel eingeführtes kleines Thermometer zeigte direkt die Temperatur der Lösung an.

Ein grosser Vorteil dieser optischen Konzentrationsmessung besteht darin, dass man sehr kleine Mengen Lösung der Diffusion unterwerfen kann: 2 bis 3 ccm genügen zur Füllung des Absorptionsgefässes.

Das Spektrophotometer von A. König; Gebrauch und Prüfung desselben.

Als Spektrophotometer diente zu meinen Messungen ein neueres, von Herrn Professor A. König, damals noch erstem Assistenten am physikalischen Institut, konstruiertes Instrument, von dem eine kurze Beschreibung in den Verhandlungen der physikalischen Gesellschaft zu Berlin[1]) sich findet, das auch schon von Herrn Stössel[2]) benutzt worden ist.

Für die freundliche Unterstützung beim Gebrauch desselben möchte ich Herrn Professor König auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank sagen.

Der Apparat beruht als Polarisationsphotometer auf denselben Prinzipien wie der bekannte Glansche, unterscheidet sich von demselben aber dadurch, dass, nachdem durch ein Rochonsches Prisma von den beiden Hälften des vertikalen Doppelspaltes je 2 senkrecht zu einander polarisierte Bilder erzeugt sind, deren Zahl nochmals durch ein Zwillingsprisma in vertikaler Richtung verdoppelt wird. Dessen Dimensionen sind nun so gewählt, dass in der Brennebene des Fernrohrs 2 Spektra sich decken, die von verschiedenen Spalthälften herrühren, senkrecht zu einander polarisiert sind und die verschiedenen Hälften des Zwillingsprismas passiert haben. *Nach Abnahme des Okulars* erscheint dann das Gesichtsfeld in 2 über einander liegende Halbkreise geteilt, die in jenem verschiedenen Licht leuchten. Der obere entspricht dem unteren Spaltteil, der untere dem oberen.

Fällt nun auf die beiden Hälften des Doppelspaltes Licht von der Intensität J_0 bezw. J_u, das beim Durchgang durch den Apparat durch verschiedene Absorption und Reflexion auf $J_0 \varkappa_0$ bezw. $J_u \varkappa_u$ geschwächt wird, so lassen sich durch ein um die Schnittlinie der beiden Polarisationsebenen drehbares Nikolsches Prisma diese Intensitäten ausgleichen, derart, dass $J_0 \varkappa_0 \sin^2 \alpha$

[1]) Vom 22. Mai 1885 und 19. März 1886.

[2]) Stössel, Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich, S. 308, 1888.

$= J_u \varkappa_u \cos^2 \alpha$, also $J_0 \varkappa_0 / J_u \varkappa_u = 1 / tg^2 \alpha$, wo der Drehungswinkel α des Nikols von derjenigen Stellung desselben gerechnet ist, bei welcher die untere Gesichtsfeldhälfte völlig dunkel erscheint. Eine derartige Messung ist zunächst bei direkter Beleuchtung des Spaltes durch die Lampe vorzunehmen: sei dann $\alpha = \alpha_0$; setzt man dann das oben beschriebene Absorptionsgefäss so vor den Doppelspalt, dass die obere Grenze des Schulzschen Klotzes vor der die beiden Spalthälften trennenden Blende liegt, so sind jetzt die Intensitäten des auffallenden Lichtes bezw. $J_0 s_0$ und $J_u s_u$, man erhält:

$$\frac{J_0 s_0 \varkappa_0}{J_u s_u \varkappa_u} = \frac{1}{tg^2 \alpha_m}, \text{ also } \frac{s_0}{s_u} = \frac{tg^2 \alpha_0}{tg^2 \alpha_m};$$

hierbei ist, wenn man die für beide Hälften des Absorptionsgefässes gleiche Schwächung mit ϱ bezeichnet,

$$s_0 = \varrho\, e^{-2 \varkappa d}, \quad s_u = \varrho\, (1 - \sigma)^2,$$

falls σ der an der Grenze zwischen Lösung und Glasklotz bei senkrechtem Einfall reflektierte Bruchteil, mithin

$$e^{-2 \varkappa d} = (1 - \sigma)^{2 \frac{tg^2 \alpha_0}{tg^2 \alpha_m}},$$

also

$$C = \varkappa d \cdot {}^{10}\log e = {}^{10}\log tg\, \alpha_m - {}^{10}\log tg\, \alpha_0 + {}^{10}\log \frac{1}{1-\sigma};$$

das Korrektionsglied ist nach der Fresnelschen Formel zu schreiben: ${}^{10}\log (n + 1)^2 / 4n$, wo n der Brechungsindex zwischen Lösung und Glas.

Was nun die Beobachtungsweise anlangt, so hat man zunächst zu beachten, dass der Hauptschnitt des Nikols sich doch nicht genau um die Schnittlinie der beiden Polarisationsebenen dreht: man thut darum gut, die Stelle gleicher Helligkeit der beiden Gesichtsfeldhälften in allen 4 Quadranten [1]) zu beobachten, wodurch man zugleich von der Bestimmung des Nullpunktes der Drehung entbunden wird.

Die Exzentrizität der Drehungsaxe des Nikols gegen den Teilkreis eliminiert man durch Ablesung an beiden mit dem Nikol festverbundenen Nonien (die noch 1′ gaben).

Als Lichtquelle diente ein Triplexbrenner mit Thonmantel, dessen Licht durch eine Linse schwach divergierend austrat. Objektivspalt und Okularblende waren bilateral verschiebbar, und

[1]) s. van de Sande-Backhuizen, Pogg. Ann. 145, S. 259, 1873.

es wurde dies zur Erreichung einer angemessenen Helligkeit benutzt, dann aber die Einstellung für alle zusammengehörigen Messungen unverändert gelassen. Um die Schwankungen im Wert des Intensitätsverhältnisses $J_0 \varkappa_0 / J_u \varkappa_u$ während der Beobachtungszeit einigermassen unschädlich zu machen, wurde die Beobachtung schliesslich nach folgendem Schema vorgenommen: es wurde bestimmt zunächst α_0 in den Quadranten 1 und 2, dann α_m in 1 bis 4 (dazwischen 3mal die Temperatur der Lösung abgelesen), endlich α_0 in 3 und 4, jede Einstellung 10mal hintereinander wiederholt. Die Dauer solch einer Messung war etwa 1 bis $1^1/_4$ Stunde; es sei noch bemerkt, dass der Wert von α_0 51 bis 52^0 und nicht besonders konstant war.

Die Genauigkeit der in dieser Weise angestellten photometrischen Messungen wurde von mir verschiedentlich geprüft und als recht befriedigend gefunden. Ich benutzte dazu die Absorption durch ein schwachgrünliches Rauchglas, das in Stücke zerschnitten wurde, um diese dann entweder einzeln oder zu mehreren auf einander gelegt zu untersuchen.

Bedeuten im folgenden die Indizes der Schwächungsfaktoren s die Nummer des betr. Glasstücks, so sind die Ergebnisse der Messungen, zunächst:

$$s_1 = 0{,}5090\,,\quad s_2 = 0{,}5064\,,\quad s_3 = 0{,}5197\,;$$

daraus berechnet sich

$$s_1 \,.\, s_2 = 0{,}2578\,,\quad s_1 \,.\, s_3 = 0{,}2645\,,\quad s_2 \,.\, s_3 = 0{,}2632,$$

während die direkte Messung

$$s_{1+2} = 0{,}2596\,,\quad s_{1+3} = 0{,}2686\,,\quad s_{2+3} = 0{,}2603$$

ergab; die Schwächung durch alle 3 Platten aufeinandergelegt berechnet sich aus Vorstehendem in verschiedener Weise:

$$s_1 \,.\, s_2 \,.\, s_3 = 0{,}1340\,,$$

$$s_{1+2} \,.\, s_3 = 0{,}1349\,,\quad s_{1+3} \,.\, s_2 = 0{,}1360\,,\quad s_{2+3} \,.\, s_1 = 0{,}1325\,,$$

während direkt gefunden wurde:

$$s_{1+2+3} = 0{,}1361\,.$$

Die Genauigkeit der Messungen darf für den in Rede stehenden Zweck als genügend betrachtet werden, wenn man bedenkt, dass die prozentuale Genauigkeit der Grösse $C = \varkappa d^{10} \log e$ nicht unbedeutend grösser als die von s, sobald die Absorption einigermassen stark ist, sobald nämlich $s < 1/e$ also $< 0{,}37$.

Bei einer anderen Reihe ergab sich noch unter Annahme der Gleichheit der Platten und nach Korrektion wegen der mehrfachen Reflexion der Schwächungsfaktor s einer Platte

bei direkter Messung, das einemal 0,5271,
„ „ „ das anderemal 0,5267,
aus einer Messung für 2 Platten 0,5262,
„ „ „ „ 3 Platten 0,5275.

Eine dritte Beobachtungsreihe wurde ganz in der gleichen Weise, d. h. mit den gleichen Glasstücken und für denselben Spektralteil, wie es von mir mit dem Königschen Photometer geschah, von Herrn Rathenau[1]) mit dem von ihm kürzlich beschriebenen Stengerschen Sektorenphotometer ausgeführt.

Die Ergebnisse sind:

Plattenzahl.	s nach Stenger.	s nach König.	Diff.
1	0,542	0,5367	+ 1 %
2	0,291	0,2871	+ 4/3 %
3	0,157	0,1558	+ 2/3 %

Demnach zeigt sich ein konstanter Unterschied von nur etwa 1 %, der wohl aus verschiedener Justierung zu erklären ist: eine bei der prinzipiellen Verschiedenheit der beiden Photometer sehr bemerkenswerte Übereinstimmung.

Leider wird die aus Vorstehendem ersichtliche Genauigkeit der Messungen nicht unbedeutend vermindert, wenn es sich um die Untersuchung farbiger Flüssigkeiten handelt, zu der man dann das oben beschriebene Absorptionsgefäss benutzt. Zunächst hat, wie schon bemerkt, hier die Temperatur stärkeren Einfluss auf die Absorptionsgrösse, so dass man, um während der Messung einigermassen eine konstante Temperatur der Lösung zu erhalten, gut thut, zwischen diese und die Lampe ein Gefäss mit Alaunlösung einzuschalten. Ferner wird die Absorption beeinflusst durch die in der Flüssigkeit suspendierten Staubteilchen (Filtrieren war ja unstatthaft) und endlich scheint auch die in Rechnung zu ziehende Reflexion am Schulzschen Klotz mit der Zeit sich zu verändern. Ich erhielt fast stets bei zwei kurz nacheinander mit derselben Lösung angestellten Messungen die Absorption

[1]) Rathenau, Die Absorption des Lichts in Metallen, Inaug.-Diss., Berlin 1889, S. 11.

das zweitemal etwas kleiner, trotzdem infolge der Temperaturerhöhung eher eine Vergrösserung hätte eintreten müssen.

Ich habe nun für jede Konzentration die Absorptionsgrösse C zweimal hintereinander gemessen und das Mittel aus den Ergebnissen als die zur mittleren Temperatur gehörige Grösse C genommen.

Der Einfluss der Temperatur auf die Lichtabsorption von Lösungen.

Um die als Mass der Konzentration benutzten Grössen C auf eine bestimmte Temperatur reduzieren zu können, habe ich wenigstens für mittlere Konzentration und Wellenlänge den Temperaturkoëffizienten von C zu bestimmen gesucht. Quantitative Messungen derart liegen meines Wissens noch nicht vor, doch stimmen die Angaben von Melde[1]), Feussner[2]), Glan[3]) darin überein, dass für die wässerigen Lösungen einiger Farbstoffe und Salze, so auch der von mir untersuchten Salze $K_2Cr_2O_7$ und $CuSO_4$ die Absorption mit steigender Temperatur wächst. Es wurde für eine bestimmte Konzentration die Absorption von mir einmal in gewöhnlicher Weise unter Benutzung jenes Alaungefässes und infolgedessen bei einer Temperatur der Lösung von 16 bis 20° C. gemessen, sodann nach Wegnahme des schützenden Gefässes, wodurch die Temperatur auf 30 bis 36° C. stieg. Die Ergebnisse dieser Messungen enthält Tabelle I, die in der 1. Spalte die Bezeichnung des Salzes, in der 2. die Wellenlänge des absorbierten Lichtes, in der 3. und 4. die Grösse C je für die nebenstehende Temperatur, in der 5. endlich den danach berechneten Temperaturkoëffizienten von C aufweist:

Tabelle I.

Stoff:	λ in $\mu\mu$	1.		2.		α
		ϑ	C	ϑ	C	
$K_2Cr_2O_7$	498	20,6°	0,3327	36,6°	0,3410	0,00156
+ aq.		18,5°	0,3274	36,5°	0,3387	192
$CuSO_4$	623	16,3°	0,3723	30,9°	0,4012	532
+ aq.		17,1°	0,3730	33,0°	0,4006	465

[1]) Melde, Pogg. Ann. **126,** S. 283, 1865.
[2]) Feussner, Ber. d. Berlin. Akad. 1865, S. 144.
[3]) Glan, Wied. Ann. **3,** S. 71, 1878.

So ergiebt sich im Mittel der Temperaturkoëffizient der Grösse C

für $K_2Cr_2O_7$ zu $+ 0{,}0017$
„ $CuSO_4$ „ $+ 0{,}0050$

gültig für Zimmertemperatur.

Prüfung des Beerschen Gesetzes.

Die Grundlage für die Berechnung meiner Diffusionsversuche, das Beersche Gesetz, liess sich nun ohne besondere Messungen in folgender Weise prüfen: Bei zwei gleichzeitigen Versuchen wurden für die Anfangskonzentrationen u_0, die ja in grcm^{-3} bekannt hergestellt waren, die Absorptionsgrössen C stets bei derselben Wellenlänge gemessen. Ist das Beersche Gesetz richtig, so müssen also für 2 solche Konzentrationen die Quotienten C/u_0 gleich sein. Tabelle II zeigt, inwieweit dies der Fall war; sie enthält in der 1. Spalte die Bezeichnung des Salzes, in der 2. die Konzentration u_0 in grcm^{-3} bei bestimmter Temperatur, in der 3. die Wellenlänge des absorbierten Lichtes, in der 4. die Grösse C reduziert für jedes Salz auf dieselbe Temperatur, in der 5. das Verhältnis C/u_0, in der 6. endlich die Differenz zwischen 2 zusammengehörigen Quotienten C/u_0, die nach Beer gleich sein müssten.

Tabelle II.

	u_0	λ in $\mu\mu$	C	C/u_0	δ
$K_2Cr_2O_7$ + aq.	0,022253	525	0,7097	31,89	— 1 %
	0,0074956		0,2413	32,19	
	0,0094559	520	0,4862	51,42	+ 1,8 %
	0,0046695		0,2359	50,52	
	0,0024868	494	0,5035	202,5	+ 2,3 %
	0,00099937		0,1977	197,8	
$CuSO_4$ + aq.	0,191387	611	0,6419	3,354	— 0,4 %
	0,09778		0,3291	3,366	
	0,09372	632	0,4901	5,230	— 0,1 %
	0,035116		0,1838	5,234	

Die Abweichungen sind nur für die stark verdünnten Lösungen von Kaliumbichromat etwas gross, finden aber auch wohl gerade in dieser starken Verdünnung ihre Erklärung. Jedenfalls kann man aus Vorstehendem kein anderes Gesetz ableiten, und das Beersche ist darum als richtig angenommen.

Es sei noch bemerkt, dass ich die zur Berechnung von C nötige Korrektion $^{10}\log(n+1)^2/4n$ nach ungefährer Schätzung des Brechungsindex n genommen habe

für $K_2Cr_2O_7$ zu 0,0036, für $CuSO_4$ zu 0,0030;

dieselbe ist also nicht unbeträchtlich und erreicht für die kleinsten von mir gemessenen Grössen C (0,05) den Betrag von 6 %!

Prüfung der Diffusionsanordnung.

Um mir ein Urteil über die Zuverlässigkeit der Wroblewskischen Versuchsanordnung zu bilden, stellte ich 2 Versuche mit Hilfe der beiden beschriebenen Apparate unter möglichst gleichen Umständen an: gleichzeitig, bei gleicher Temperatur, mit Cylindern von nahe gleichen Dimensionen, und vor allem mit gleicher Anfangskonzentration, die nun auch nur einer Doppelmessung unterzogen wurde.

Tabelle III enthält für die beiden Versuche in der 1. Spalte die Cylinderhöhe h, in der 2. die Dauer T, in der 3. das Verhältnis zwischen Anfangs- und Endkonzentration C_0/C_1, in der 4. den Diffusionskoëffizienten in cm^2sec^{-1}; die Versuchstemperatur war 19,18° C.

Tabelle III.

h in cm	T in sec.	C_0/C_1	k in cm^2sec^{-1}
3,371	320 280	2,7078	$113{,}04 \cdot 10^{-7}$
3,433	319 740	2,6285	$112{,}99 \cdot 10^{-7}$

Die Übereinstimmung ist eine unerwartet gute und spricht sehr für die Wroblewskische Methode; nur ist zu bedenken, dass bei den weiteren Versuchen mit verschiedenen u_0 die Umstände für die Messung der Grössen C aus schon oben erörterten Gründen nicht so günstig sein konnten.

Ergebnisse der Versuche.

Nach den voraufgehenden Bemerkungen kann ich nunmehr zur Mitteilung der Ergebnisse meiner Diffusionsversuche schreiten.

Zu denselben dienten 4 Cylinder, deren Höhen im voraus angegeben werden sollen:

No.	I	II	III	IV
cm	3,371	3,433	1,299	1,303

Die folgenden Tabellen enthalten in der 1. Spalte die Nummer des Versuchs, in der 2. dessen Temperatur ϑ, in der 3. die Anfangskonzentration u_0 in grcm^{-3}, in der 4. die Nummer des Cylinders, in der 5. die Versuchsdauer T, in der 6. das Verhältnis C_0 / C_1, in der 7. endlich den Diffusionskoëffizienten.

Tabelle IVa. $K_2Cr_2O_7$.

Nr.	ϑ	u_0 in grcm^{-3}	h	T in sec.	C_0 / C_1	k_ϑ in cm^{2}sec^{-1}
1.	18,26°	0,022 257	I	320 340	2,6437	109,57 . 10^{-7}
2.	18,22°	0,007 497	II	321 480	2,7321	118,13 . „
3.	18,75°	0,0024 873	I	320 220	2,8279	119,30 . „
4.	18,77°	0,0009 996	II	321 930	2,8876	126,18 . „
5.	11,72°	0,009 458	I	324 450	2,4220	95,76 . „
6.	11,58°	0,0046 704	II	322 950	2,3985	98,33 . „

Tabelle IVb. $CuSO_4$.

Nr.	ϑ	u_0 in grcm^{-3}	h	T in sec.	C_0 / C_1	k_ϑ in cm^{2}sec^{-1}
1.	13,42°	0,191 387	III	184 680	2,8289	30,73 . 10^{-7}
2.	13,39°	0,097 780	IV	184 020	3,0627	34,00 . „
3.	14,28°	0,093 721	III	184 860	3,2414	35,74 . „
4.	14,32°	0,035 116	IV	183 750	3,5079	39,13 . „

Es gilt nunmehr, aus vorstehendem Beobachtungsmaterial die Stoffkonstanten der Diffusion abzuleiten.

Dritter Teil.

Die Konstanten der Diffusion.

Einfluss der Temperatur auf die Diffusion.

Um die experimentell ermittelte Beziehung zwischen dem Diffusionskoëffizienten k und der Anfangskonzentration u_0 zur Berechnung der Konstanten K und $\varkappa$ verwerten zu können, müssen die Grössen k für einunddieselbe Temperatur bekannt sein, oder also zum Zweck der Reduktion auf diese die Abhängigkeit der k von der Temperatur ϑ; es hat sich gezeigt, dass man diese genügend genau durch eine lineare Funktion darstellen kann:

$$k_\vartheta = k_{\vartheta_0}(1 + \alpha_{\vartheta_0}[\vartheta - \vartheta_0]);$$

was nun den Wert des Temperaturkoëffizienten α_{ϑ_0} anlangt, so hat schon Herr Nernst[1]) darauf hingewiesen, dass eigentlich sämtliche bisherigen Erfahrungen darin übereinstimmen, dass derselbe für alle Salze in wässriger Lösung als nahe gleich angesehen werden kann.

Herr de Heen[2]) hat nach einer Methode, die zur absoluten Messung des k allerdings kaum geeignet sein dürfte, aus Beobachtungen in dem grossen Temperaturintervall von 12 bis 63° C. folgende Werte des Temperaturkoëffizienten gefunden:

für	$MgSO_4$	KNO_3	$NaCl$	Na_2HPO_4	K_2CO_3
α_{60} =	0,0119	0,0127	0,0121	0,0128	0,0127;

aus den Messungen von Herrn H. F. Weber[3]) im Intervall von 18 bis 45° C. berechnet sich

$$\text{für } ZnSO_4 \quad \alpha_{60} = 0{,}0128;$$

nimmt man das Mittel aus vorstehenden 6 nahe gleichen Werten, so findet man:

$$\alpha_{60} = 0{,}0125;$$

mit diesem Wert stimmen die auf viel kleinere Intervalle bezüglichen, mehr schätzungsweisen Angaben von Schuhmeister[4]), Long[5]), und ebenso der von Herrn Nernst (a. a. O.) aus seiner Diffusionstheorie berechnete Wert gut überein. Zur Umrechnung des Temperaturkoëffizienten auf andere Ausgangstemperatur dient die Formel:

$$\alpha_{\vartheta_1} = \frac{\alpha_{\vartheta_0}}{1 + \alpha_{\vartheta_0}(\vartheta_1 - \vartheta_0)};$$

so findet sich z. B. aus obigem der meist angegebene, auf Zimmertemperatur bezogene Wert: $\alpha_{18} = 0{,}0263$, den ich als für alle Salze gültig angenommen und benutzt habe, ohne doch damit die absolute Konstanz desselben behaupten zu wollen. Für die Säuren und Basen ist nach Herrn Nernst $\alpha_{18} = 0{,}024$ zu setzen.

Berechnung der Konstanten für $K_2Cr_2O_7$ und $CuSO_4$.

Mit Hilfe des Temperaturkoëffizienten $\alpha_{18} = 0{,}0263$ sind nun die oben mitgeteilten Diffusionskoëffizienten von $K_2Cr_2O_7$ und $CuSO_4$ auf 18° C. umgerechnet.

---

[1]) Nernst, Zeitschr. für phys. Chemie **2**, S. 613, 1888.
[2]) de Heen, Bull. de l'Ac. Roy. de Brux. (3) **8**, S. 219, 1884.
[3]) H. F. Weber, Wied. Ann. **7**, S. 469 ff., S. 536 ff., 1879.
[4]) Schuhmeister, Wiener Ber. **79**, S. 603, 1879.
[5]) Long, Wied. Ann. **9**, S. 623, 1880, s. Nernst a. a. O.

Auf Grund der eingangs abgeleiteten, hier zuständigen Formel:

$$k_{18} = K_{18}\left[1 + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi}\right)\varkappa u_0\right]^2,$$

die ich übrigens in der Form $\sqrt{k_{18}} = \sqrt{K_{18}}\ (1 + \lambda u_0)$ benutzte, lassen sich dann nach der Methode der kleinsten Quadrate die Konstanten K_{18} (in cm^2sec^{-1}) und $\varkappa$ (in $gr^{-1}cm^3$) ihrem wahrscheinlichsten Werte nach finden.

Die Ergebnisse der Berechnung zeigen die Tabellen V, die in der 1. Spalte die Nummer des Versuchs, in der 2. die Anfangskonzentration u_0, in der 3. den beobachteten Wert k_{18}, in der 4. den aus den unten stehenden Konstanten berechneten Wert dieser Grösse, in der 5. endlich die Differenz zwischen beiden in % enthalten.

Wegen der Veränderlichkeit von u_0 hängt auch $\varkappa$ in geringem Masse von der Temperatur ab.

Tabelle Va. $K_2Cr_2O_7$.

Nr.	u_0 in grem $^{-3}$	k_{18} beob.	k_{18} berech.	Diff.
1.	0,022257	$108{,}83 \cdot 10^{-7}$	$108{,}40 \cdot 10^{-7}$	+ 0,4 %
5.	0,009458	114,70 „	115,70 „	− 0,9 %
2.	0,007497	117,45 „	116,85 „	+ 0,5 %
6.	0,0046704	118,30 „	118,50 „	− 0,2 %
3.	0,0024873	116,99 „	119,79 „	− 2,4 %
4.	0,00099957	123,67 „	120,67 „	+ 2,5 %

Tabelle Vb. $CuSO_4$.

Nr.	u_0 in grem^{-3}	k_{18} beob.	k_{18} berech.	Diff.
1.	0,191387	$34{,}94 \cdot 10^{-7}$	$34{,}64 \cdot 10^{-7}$	+ 0,9 %
2.	0,097780	38,69 „	39,44 „	− 1,9 %
3.	0,093721	39,61 „	39,65 „	− 0,1 %
4.	0,035116	43,33 „	42,83 „	+ 1,2 %

Die Werte der Konstanten sind:

$$\alpha \begin{cases} \text{für } K_2Cr_2O_7 & K_{18} = 121{,}26 \cdot 10^{-7}\ cm^2sec^{-1}, \quad \varkappa = -13{,}48\ gr^{-1}cm^3, \\ \text{„ } CuSO_4 & K_{18} = 44{,}79 \cdot 10^{-7}\ cm^2sec^{-1}, \quad \varkappa = -3{,}467\ gr^{-1}cm^3. \end{cases}$$

Die beobachteten Werte schliessen sich der berechneten Kurve gut an, und die obigen Bestimmungen dürften wohl zu den genauesten bisher ausgeführten zu zählen sein.

Da für $K_2Cr_2O_7$ die bei 11,7° beobachteten Werte mit den bei 18—19° gefundenen vollkommen zusammenstimmen, so ist auch für dieses Salz der obige Temperaturkoëffizient als mit grosser Annäherung gültig erwiesen.

Berechnung von Versuchen früherer Beobachter.

Zur Vergleichung mit diesen meinen Messungen bieten sich, da $K_2Cr_2O_7$ bisher quantitativ noch gar nicht untersucht ist, nur Versuche über die Diffusion von $CuSO_4$, die Schuhmeister (a. a. O.) angestellt hat. Ich habe für diese mit Hilfe der eben als Ergebnis meiner Versuche mitgeteilten Konstanten die Diffusionskoëffizienten nach Schuhmeisters Angaben über die Anfangskonzentration und Versuchstemperatur auf Grund der zuständigen Formel IIIa berechnet und mit den beobachteten Koëffizienten verglichen, wie es die nachstehende Tabelle zeigt.

Tabelle VI. Diffusion von $CuSO_4$ nach Schuhmeister.

Nr.	ϑ	u_0	k_ϑ beob.	k_ϑ berech.	Diff. in %
1.	4,6°	0,1285	$23{,}55 \cdot 10^{-7}$	$22{,}15 \cdot 10^{-7}$	+ 6,4 %
2.	5,3°	0,17503	24,65 „	20,13 „	+ 18,8 %
3.	8,1°	0,1770	24,54 „	22,23 „	+ 9,6 %
4.	8,1°	0,08833	26,62 „	27,81 „	− 4,6 %

Der Unterschied zwischen dem beobachteten und dem berechneten Koëffizienten ist teilweise sehr beträchtlich, aber leider sind eben die Versuche von Schuhmeister zu ungenau, als dass man bessere Übereinstimmung verlangen könnte. Abgesehen davon, dass er zur Berechnung der Konzentration nur das spezifische Gewicht bestimmt und dazu aus den Gerlachschen Tabellen den Prozentgehalt entnimmt, was ja namentlich bei verdünnten Lösungen sehr unsicher, ist auch die durch die Diffusion eintretende Änderung der Konzentration im (unteren oder einzigen) Cylinder wegen dessen Höhe (10 cm) besonders bei langsam diffundierenden Salzen wie $CuSO_4$ so gering, dass ein Fehler von α % im Wert des Konzentrationsverhältnisses C_1 / C_0 bisweilen einen solchen von $20 . \alpha$ % im Wert des nach der Formel

$$k = \text{const.} \frac{h^2}{T} \left(1 - \frac{C_1}{C_0}\right)^2$$

berechneten Diffusionskoëffizienten nach sich zieht.

So ist z. B. der obige Wert desselben bei Versuch 1) das Mittel zwischen den aus Messungen für den oberen und unteren Cylinder ermittelten so sehr verschiedenen Zahlen 21,18 und 25,93.

Leider finden sich unter den schon zahlreich vorliegenden Beobachtungen über Hydrodiffusion doch nur wenige Versuchsreihen, die — nach einwurfsfreien Methoden ausgeführt — eine Anwendung der oben ermittelten Formeln für den Diffusionskoëffizienten behufs Ableitung der Konstanten gestatteten. Ich konnte zu diesem Zweck nur die wenigen von v. Wroblewski (a. a. O.) mitgeteilten Versuche und mit geringerer Sicherheit die eben im allgemeinen besprochenen von Schuhmeister benutzen.

Die ersteren, die sehr zuverlässig erscheinen (zur Bestimmung der Konzentration ist der Prozentgehalt ermittelt) und nach der eingehend beschriebenen Methode — Formel IIa — ausgeführt sind, betreffen die Diffusion von NaCl bei 8,5° C. und sehr verschiedenen Anfangskonzentrationen. Ich habe aus ihnen wie oben bei meinen eigenen Versuchen die Konstanten $K_{8,5}$ und $\varkappa$ berechnet und aus diesen rückwärts wieder die Diffusionskoëffizienten. Tabelle VII, wie V eingerichtet, zeigt die Ergebnisse.

Tabelle VII. Diffusion von NaCl nach v. Wroblewski.

Nr.	u_0 in grcm^{-3}	$k_{8,5}$ beob.	$k_{8,5}$ berech.	Diff.
1.	0,0066808	$76{,}8 \cdot 10^{-7}$	$77{,}11 \cdot 10^{-7}$	− 0,4 %
2.	0,061037	80,8 „	80,36 „	+ 0,5 %
3.	0,200778	88,9 „	89,03 „	− 0,1 %

Die Konstanten sind: $K_{8,5} = 76{,}714 \cdot 10^{-7}$ cm^{2}sec^{-1}, also:

β $K_{18} = 102{,}26 \cdot 10^{-7}$ cm^{2}sec^{-1}, und $\varkappa = + 2{,}118$ gr^{-1}cm^3.

Mit diesen Konstanten wurden nun für Schuhmeisters Versuche über NaCl die Koëffizienten berechnet.

Tabelle VIII, eingerichtet wie VI (in Spalte 1 die Bezeichnung der zuständigen Formel), diene zur eingehenden Vergleichung der in dieser Weise aus Wroblewskis Konstanten berechneten mit den beobachteten Werten.

Tabelle VIII. Diffusion von NaCl nach Schuhmeister.

Formel	Versuch Nr.	ϑ	c_0 in grem^{-3}	$k\vartheta$ beob.	$k\vartheta$ berech.	Diff. in %
IIa	13.	16,9°	0,1367	115,9 . 10^{-7}	110,06 . 10^{-7}	+ 5,3
„	11.	13,7°	0,2853	104,75 „	111,22 „	− 6,4
„	12.	15,1°	0,2926	120,6 „	116,96 „	+ 3,1
„	14.	16,9°	0,29275	124,1 „	123,0 „	+ 0,9
IIIa	1.	7,7°	0,1478	93,75 „	85,38 „	+ 9,0
„	3.	10,8°	0,1423	96,64 „	94,54 „	+ 2,2
„	2.	8,3°	0,3224	92,36 „	97,27 „	− 5,3
„	4.	10,8°	0,2922	108,9 „	104,3 „	+ 4,2
„	6.	14,0°	0,1400	104,3 „	104,17 „	+ 0,1
„	7.	15,2°	0,13175	108,9 „	107,14 „	+ 1,7
„	9.	17,5°	0,1322	120,6 „	114,18 „	+ 5,3
„	10.	17,5°	0,2821	125,5 „	126,3 „	− 0,6
III	5.	10,8°	0,2922 0,1423	117,1 „	105,44 „	+10,0
„	8.	15,2°	0,2826 0,2555	124,8 „	119,43 „	+ 4,3

Das Überwiegen der positiven Abweichungen scheint auf einen konstanten Fehler im Betrag von etwa 2 % hinzudeuten; die zufälligen Fehler erreichen dann höchstens den Betrag von $8^1/_2$ %, was nach dem oben erörterten nicht zu verwundern. Die Wroblewskischen Koëffizienten, die noch Herr Nernst glaubte ausschliessen zu sollen, lassen sich also auf Grund der eingangs abgeleiteten Formeln als mit Schuhmeisters Messungen genügend übereinstimmend erweisen.

Zieht man noch Ficks[1]) Beobachtungen der stationären Diffusion von NaCl-Lösungen zum Vergleich heran, indem man seine Werte in richtiger Weise[2]) auf cm^{2}sec^{-1} umrechnet und andrerseits die Koëffizienten nach der Formel I

$$k = K[1 + \varkappa / 2(c_0 + c_h)],$$

in der hier $c_0 = 0$, $c_h = 0{,}32$ grem^{-3} zu setzen, ableitet, so ergeben sich die Fickschen Werte durchgängig um 10 bis 15 % zu klein, während man bisher im Gegenteil Wroblewskis Zahlen als zu klein annahm.

Ich habe mich ferner bemüht, auch aus den übrigen Beobachtungen Schuhmeisters die Konstanten so gut es ging abzuleiten. Es wurden zu diesem Zweck die von ihm aus

[1]) Fick, Pogg. Ann. **94**, S. 73, 1855.
[2]) s. Stefan, Wiener Ber. **78**, S. 970, 1878.

gleicher Versuchsanordnung erhaltenen Diffusionskoëffizienten mit $\alpha_{18} = 0{,}0263$ auf 18° C. umgerechnet, dann ihre Abhängigkeit von der Anfangskonzentration graphisch dargestellt und durch Verlängerung der Kurve bis zur Ordinatenaxe der Grenzwert K_{18} ermittelt. So glaube ich mit einer Unsicherheit von sehr wenigen Prozenten folgende Werte dieser Konstanten angeben zu können:

	für	KCl	KJ	KBr	NH_4Cl	NaJ	LiBr
γ	$10^7 K_{18} =$	141,3	139,3	135,7	126	109,6	107,8

Die Kurven für diese nahe verwandten Salze laufen sämtlich nahe parallel (am wenigsten bei NH_4Cl) und deuten also auf nahe gleichen, übrigens wie bei NaCl positiven, Wert der zweiten Konstanten $\varkappa$.

Als Beispiel mögen die Koëffizienten für KJ angegeben werden, für das die meisten, allerdings im einzelnen auch unsichersten, Werte mitgeteilt sind. Tabelle IX zeigt das Wachsen von k mit wachsendem u_0.

Tabelle IX. Diffusion von KJ nach Schuhmeister.

Versuch Nr. . .	9 u. 12	3 u. 6	10 u. 13	11 u. 14	1 u. 2	4
u_0 in grcm^{-3} . .	0,174	0,238	0,383	0,641	0,880	0,912
$10^7 k_{18}$ in cm^{2}sec^{-1}	155,0	160,5	172,8	184,6	208,9	213,3

Mit grösserer Unsicherheit lässt sich etwa noch aufstellen:

	für	K_2CO_3	Na_2CO_3	K_2SO_4	Na_2SO_4
δ	$10^7 . K_{18} =$	70	50	127	112
	$\varkappa$	>0	>0	<0	<0

Bei mehreren Salzen war es wegen zu geringer Verschiedenheit der Anfangskonzentrationen nicht möglich, eine Kurve zu ziehen.

Bei den Versuchen von Herrn Scheffer[1]) ist der Diffusionskoëffizient in anderer Weise ermittelt, als es in den eingangs durchgeführten Rechnungen angenommen ist, und ich habe von ihrer Verwertung abgesehen.

Gesetzmässigkeiten der Diffusionskonstanten.

An den wenigen im Vorstehenden angegebenen Diffusionskonstanten (α, β, γ, δ) lassen sich Gesetzmässigkeiten nur insoweit erkennen, als

[1]) Scheffer, Zeitschr. f. phys. Chemie 2, S. 390, 1888.

Chlorid, Jodid und Bromid bei Kalium, also vermutlich auch bei den verwandten Metallen, nahe gleichen Wert der Konstante K_{18},

ferner die Chloride, Jodide, Bromide und Karbonate der einwertigen Metalle positive, deren Sulfate sowie $K_2Cr_2O_7$ und $CuSO_4$ negative Werte des Konzentrationskoëffizienten $\varkappa$ aufweisen.

Beziehungen der Grössen, die die Diffusion gelöster Stoffe quantitativ bestimmen, zu anderen Stoffkonstanten sind bereits mehrfach aufgestellt worden, indes meist mit geringem Erfolg.

So glaubten Schuhmeister (a. a. O.) und de Vries[1]) eine Parallelität zwischen dem Diffusions- und dem Reibungskoëffizienten konstatieren zu können, indem, je kleiner der eine, um so grösser der andere; der letztere wies auch darauf hin, wie gewisse Gruppen von Stoffen bei gleicher Diffusionsgrösse auch gleichen Wert des von ihm eingeführten „isotonischen Koëffizienten", also des van 't Hoffschen Koëffizienten i, besässen; Long[2]) ferner führt Beziehungen zwischen dem Diffusionskoëffizienten, dem Molekularvolumen und der Lösungswärme an: aber zur Formulierung des Zusammenhangs ist es in allen diesen Fällen noch nicht gekommen.

Hingegen die schon längst vermutete Beziehung der Diffusionskonstanten zu den aus der Untersuchung der Elektrolyse abgeleiteten hat jüngst Herr Nernst in der eingangs erwähnten Weise formuliert. Die von ihm gegebene Gleichung lässt sich im Fall binärer Elektrolyte mit einwertigen Ionen schreiben:

$$K_{18} = n_{18} \cdot (1 - n_{18}) \cdot \lambda_{18} \cdot 5{,}527 \text{ in } \mathrm{cm^2 sec^{-1}},$$

wenn n_{18} der Grenzwert der Überführungszahl des Anions,

λ_{18} der Grenzwert des „spezifischen molekularen Leitungsvermögens",

beide genommen für unendliche Verdünnung der Lösung bei 18° C. Die zweite Grösse ist ja für eine Reihe von Salzen von Herrn Kohlrausch[3]) mit einer Genauigkeit von vielleicht 1 bis 2% bestimmt worden, während die Überführungszahlen bezüglich ihrer Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur der

[1]) de Vries, Arch. Néerland. **20**, S. 36, 1886.

[2]) Long, Wied. Ann. **9**, S. 640, 1880.

[3]) Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, S. 161, 1885, s. S. 198 und 204.

Lösung noch wenig untersucht sind. Da aber die Genauigkeit des oben auftretenden Produktes $n(1-n)$ selbst durch ziemlich bedeutende Unsicherheit im Wert von n nur wenig beeinflusst wird — um so weniger, je näher n an $^1/_2$ liegt —, so wird man unbedenklich für n_{18} die für verdünnte Lösungen bei Zimmertemperatur erhaltenen Zahlen benutzen können, wie sie z. B. von Herrn Kohlrausch[1]) zusammengestellt sind.

Tabelle X zeigt, inwieweit die nach der Nernstschen Formel berechneten Werte von K_{18} mit den von mir aus den vorliegenden Beobachtungen abgeleiteten übereinstimmen.

Tabelle X.

Stoff	$10^7 . \lambda_{18}$	n_{18}	$10^7 K_{18}$ berech.	$10^7 K_{18}$ beob.	Quotient
KCl . . .	122	0,515	168,6	141,3	1,19
KJ . . .	122	0,505	168,6	139,3	1,21
KBr . . .		0,514		135,7	
$(NH_4)Cl$ . .	121	0,510	167,2	126	1,33
NaCl . . .	103	0,623	133,8	102,3	1,31
NaJ . . .	(103)	0,60	136,6	109,6	1,25
LiCl . . .	96	0,70	111,4		
LiBr . . .		0,70		107,8	

Die letzte Spalte enthält den Quotienten aus dem berechneten und dem beobachteten Werte von K_{18}: danach fällt der erstere um 19 bis 33, durchschnittlich also um 26 % zu hoch aus. (Über die Li-Salze später.)

Da von einer Erklärung dieser Abweichung durch Beobachtungsfehler meiner Ansicht nach nicht die Rede sein kann, so wird man den Schluss ziehen müssen, dass die Nernstsche Theorie den wirklich vorliegenden Verhältnissen noch nicht völlig gerecht wird. Bei der Berechnung des obigen Zahlenfaktors 5,527 ist die wesentliche Voraussetzung gemacht, dass der „osmotische Druck“ auch zahlenmässig den Gasgesetzen folgt. Man könnte also geneigt sein, an der allgemeinen und uneingeschränkten Zulässigkeit dieser Annahme zu zweifeln. Dieselbe hat bisher in der Erfahrung nur geringe Bestätigung gefunden, nämlich durch die direkten Messungen des osmotischen Druckes von Zuckerlösungen, wie sie Herr Pfeffer[2]) ausgeführt hat.

[1]) Kohlrausch, a. a. O. S. 215.

[2]) Pfeffer, Osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877.

Herr van 't Hoff[1]) hat zwar die Formeln für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung und Dampfspannungsverminderung abgeleitet auf Grund der obigen Voraussetzung (dass nämlich der osmotische Druck eines gelösten Körpers und die Spannkraft eines Gases gleich gross sind, wenn beide bei gleicher Temperatur die gleiche Anzahl Moleküle in der Volumeneinheit besitzen), aber zu denselben Resultaten ist Herr Planck[2]) gelangt auf rein thermodynamischem Wege, der von der Annahme einer Analogie zwischen Lösungen und Gasen vollkommen frei ist. Man wird also den van 't Hoffschen Satz zwar als hinreichende, aber nicht als notwendige Voraussetzung für die Berechnung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung und Dampfspannungsverminderung anzusehen haben: Danach darf man denn auch aus der Übereinstimmung der Beobachtung mit der Theorie (wie sie seit der Einführung des Koëffizienten i durch Herrn van 't Hoff und dessen physikalischer Deutung durch die Herren Arrhenius und Planck ganz allgemein erzielt worden ist) nicht rückwärts auf die unbedingte Gültigkeit der van 't Hoffschen Annahme schliessen. Während die direkte Bestimmung des osmotischen Druckes bisher so grossen Schwierigkeiten begegnet, würde eben die Berechnung der Diffusionskonstanten nach der Nernstschen Theorie und deren Vergleich mit der Erfahrung eine weitgehende, ganz allgemeine Prüfung der in Rede stehenden Frage ermöglichen. Betreffs der Li-Salze zeigt die obige Tabelle, dass, wenn man den für LiCl berechneten und den für LiBr beobachteten Wert von K_{18} direkt vergleicht, was wohl nahe zulässig, dann hier ziemliche Übereinstimmung herrscht. Die Li-Salze nehmen ja auch in mancher anderen Hinsicht eine Sonderstellung ein.

Jedenfalls möchte ich auf die Bedenken hingewiesen haben, die der in Tabelle X angestellte Vergleich gegen die äusserste Forderung der Theorie des osmotischen Druckes erwecken kann.

Aus dem Vorstehenden erhellt zur Genüge, dass die Untersuchung der Hydrodiffusion von grösster Wichtigkeit für die

---

[1]) van 't Hoff, Zeitschr. für physik. Chemie **1**, S. 481, 1887.
[2]) Planck, Wied. Ann. **32**, S. 462, 1887.

Entscheidung grundlegender Fragen aus dem Gebiete der Lösungstheorie.

Die vorliegende Arbeit wollte zeigen, wie man bei angemessener mathematischer Behandlung der Diffusionserscheinungen auf Grund sorgfältiger Versuche zur gesicherten Kenntnis der massgebenden Grössen gelangen kann. Es musste anderen Untersuchungen überlassen bleiben, diese Grössen: die Diffusionskonstante K mit ihrem Konzentrations- und Temperaturkoëffizienten $\varkappa$ und α, für eine grössere Reihe von Stoffen mit der nötigen Sicherheit zu ermitteln. In der Herleitung dieser Konstanten aus anderen desselben Stoffes wird dann eine jede Theorie der Hydrodiffusion reichste Gelegenheit finden, ihre Richtigkeit und Fruchtbarkeit zu prüfen und zu erweisen.

Zum Schlusse möchte ich nicht unterlassen, für die freundliche Anregung und Unterstützung, die Herr Professor Kundt meiner Arbeit hat stets zu teil werden lassen, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank zu sagen.

THESEN.

1. Kants Satz, dass „in jeder besonderen Naturlehre nur soviel eigentliche Wissenschaft angetroffen werden könne, als darin Mathematik anzutreffen sei", ist aufrecht zu erhalten.

2. Die geringe Genauigkeit in der Messung der Lichtabsorption hat ihren Grund weniger in der Unvollkommenheit der photometrischen Apparate, als in der Veränderlichkeit der optischen Eigenschaften der zu untersuchenden Körper.

3. Die neuere Lösungstheorie bedarf sicherer Grundlagen, als für dieselbe bisher geschaffen sind.

VITA.

Natus sum Otto Wiedeburg Prettinensis postridie Id. Nov. a. MDCCCLXVI, patre Friderico Aemilio, matre Clara Maria e gente Werner. Fidei addictus sum evangelicae.

Litterarum elementis imbutus in gymnasiis Islebiensi et Friedebergensi, in Theodoriano Paderbornensi maturitatis testimonium adeptus vere anni MDCCCLXXXIV civibus almae matris Eberhardo-Carolinae Tubingensis adscriptus sum rebus naturalibus operam daturus. Unde hieme eiusdem anni universitatem adii Lipsiensem ibique per quattuor semestria versatus hieme a. MDCCCLXXXVI Berolinum me contuli. Almae matris Friderico-Guilelmiae civis septem per semestria studiis physicis mathematicis philosophicis incubui.

Viros audivi clarissimos Tubingenses Hohl, Kugler, von Reusch, Waitz, Lipsienses Bruns, Hankel, Heinze, Mayer, Neumann, Schur, Von der Mühll, Wiedemann, Wundt, Berolinenses Aron, Fock, Fuchs, von Gižicki, Glan, von Helmholtz, König, Kundt, Neesen, Netto, Pringsheim, Weinstein. Quibus omnibus optime de me meritis, imprimis viro clarissimo Kundt, qui me studia finientem liberalissime adiuvit, gratias ago quam maximas.